

N^o D'ORDRE

2

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie générale)

Par M. Edmond JANDRIER

Ingénieur-chimiste de la Solvay Process Co.

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES DÉRIVÉS DU PIPÉRONAL.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 décembre 1900, devant la Commission d'examen

MM. BARBIER, *Président.*

VIGNON,

COUTURIER,

} *Examineurs.*

LYON

A. STORCK ET C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, Rue de la Méditerranée, 8

1900

N° D'ORDRE

2

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie générale)

Par M. Edmond JANDRIER

Ingénieur-chimiste de la Solvay Process Co.

1^{re} THÈSE — SUR QUELQUES DÉRIVÉS DU PIPÉRONAL.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 décembre 1900, devant la Commission d'examen

MM. BARBIER, *Président*.

VIGNON,
COUTURIER, } *Examineurs.*



LYON

A. STORCK ET C^{ie}, IMPRIMEURS-EDITEURS

8, Rue de la Méditerranée, 8

1900

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, I. O., Correspondant de l'Institut.

Assesseur

M. BARBIER, *, I. O.

Professeur honoraire

M. LAFON, *, I. O.

Professeurs

MM. ANDRÉ, *, I. O. . . *Astronomie physique.*
BARBIER, *, I. O. . . *Chimie générale.*
GOUY, I. O. *Physique.*
GÉRARD, I. O. . . . *Botanique.*
DUBOIS, *, I. O. . . *Physiologie générale et comparée.*
DEPÉRET, I. O. . . . *Géologie.*
KCEHLER, I. O. . . . *Zoologie.*
OFFRET, I. O. . . . *Minéralogie théorique et appliquée.*
VIGNON, I. O. . . . *Chimie appliquée à l'industrie et à
l'agriculture.*
FLAMME, I. O. . . . *Mathématiques appliquées.*
VESSIOT, I. O. . . . *Mathématiques pures*

Professeur adjoint

M. VAUTIER, I. O. . . . *Physique.*

Chargés de cours et Maîtres de conférences

MM. GONNESSIAT, I. O. . *Astronomie.*
AUTONNE, I. O. . . . *Mathématiques.*
CARTAN, A. O. *Mathématiques.*
COUTURIER, A. O. . . *Chimie appliquée.*
RIGOLLOT, I. O. . . . *Physique.*
RICHE, I. O. *Physique industrielle.*
COUVREUR, I. O. . . . *Physiologie.*
RAY, A. O. *Botanique.*
WEISS, A. O. *Physique.*
DARBOUX, A. O. . . . *Zoologie.*
TISSIER, I. O. *Chimie générale.*

Secrétaire

M. BEAUDUN, I. O.

A Monsieur NATHANIEL TERRY BACON

Témoignage de profonde amitié

EDMOND JEANDRIER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

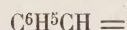
https://archive.org/details/IA41545913_0020

PREMIÈRE THÈSE

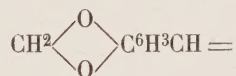
SUR QUELQUES DÉRIVÉS DU PIPÉRONAL

INTRODUCTION

De même qu'on a donné le nom de benzylidène au radical



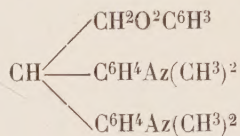
j'ai, dans le présent travail, appelé pipéronylidène le radical bivalent hypothétique



tous les dérivés du pipéronal ou aldéhyde pipéronylique pouvant être considérés comme des composés de ce radical dont le pipéronal lui-même serait l'oxyde.

Toutefois, lorsque les deux valences libres de ce radical ont été directement unies à des noyaux benzéniques comme je l'ai fait en combinant le

pipéronal à la diméthylaniline pour former un composé de la formule



j'ai cru préférable d'appeler diméthylénodioxyphényl plutôt que pipéronyl le radical $\text{CH}^2\text{O}^2\text{C}^6\text{H}^3$ afin de mettre en évidence les relations de ces composés avec le triphénylméthane et leur conserver cette désinence.

Dans tous les essais de combinaison que j'ai tentés avec le pipéronal, j'ai toujours trouvé que cette aldéhyde se comportait de même que l'aldéhyde benzylique et donnait des composés présentant la plus grande analogie avec les composés similaires obtenus au moyen de l'aldéhyde benzylique.

La différence la plus saillante réside dans le mode d'action de l'acide nitrique ; alors que le dérivé orthonitré de l'aldéhyde benzylique est difficile à obtenir et que le traitement de cette aldéhyde par l'acide nitrique donne plus volontiers le dérivé métanitré, le pipéronal au contraire ne fournit que de l'ortho dérivé et cela en quantité théorique pour peu que l'on apporte un peu de soin à sa préparation.

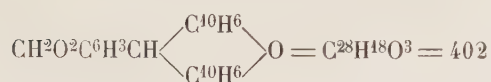
Il semble que l'introduction du groupement O^2CH^2 en position méta et para dans le noyau benzénique ait, si l'on accepte la formule prismatique pour le benzène, comme ébranlé l'hydrogène le plus

rapproché des points de substitution, le seul restant sur la face du prisme où ces substitutions se sont effectuées, et l'a ainsi rendu facilement attaquant par l'acide nitrique.

Outre les combinaisons décrites ci-après, je me suis assuré que le pipéronal fournissait, de même que l'aldéhyde benzylique, des combinaisons avec l'acide hypophosphoreux, l'urée, l'hydrazine, les acides sulfo-conjugués des monamines aromatiques, etc.

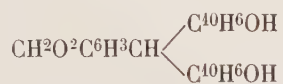
COMBINAISONS DU PIPÉRONAL AVEC LES NAPHTOLS

OXYDE DE PIPÉRONYLIDÈNE DINAPHTYLE



Ce corps paraît se former dans toutes les circonstances où du pipéronal et du β naphthol se trouvent en présence d'un déshydratant.

Bien qu'en aucun cas je n'aie pu isoler le pipéronylidène β dinaphtol



il est probable que ce phénol se forme tout d'abord, puis, qu'il donne naissance à l'oxyde en même temps qu'une molécule d'eau est éliminée.

La façon la plus simple d'obtenir ce composé consiste à dissoudre dans l'acide acétique glacial deux molécules de β naphthol et une molécule de

pipéronal, puis d'ajouter quelques centimètres cubes d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique concentré et de chauffer au bain-marie jusqu'à ce que la quantité de cristaux qui ne tarde pas à se former n'augmente plus : on laisse refroidir, on filtre, les cristaux sont essorés puis lavés à froid avec l'acide acétique cristallisable, et enfin recristallisés dans ce même véhicule.

L'oxyde de pipéronylidène β dinaphtyle cristallise en prismes courts, brillants, fusibles à 239° C. qui, au contact de l'air, ont une tendance à se colorer en rose pâle. Il est peu soluble à froid dans l'alcool, le benzène, l'éther et l'acide acétique ; à chaud il est assez soluble dans l'acide acétique, le chloroforme, l'acétone et le sulfure de carbone ; il est insoluble dans les alcalis ; dans l'acide sulfurique concentré il se dissout en donnant une solution rouge clair qui légèrement chauffée prend une magnifique fluorescence verte. Si cette solution sulfurique est refroidie puis versée dans de l'eau, on obtient tout d'abord une solution rougeâtre et fluorescente, mais il se forme peu à peu des flocons rouges et la fluorescence s'atténue considérablement ; ces flocons sont assez solubles dans l'eau et dans les alcalis, très peu solubles dans l'eau acidulée par un acide minéral ; ils se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré en donnant une solution presque incolore mais douée d'une fluorescence verte remarquablement intense. Les solutions dans l'alcool éthylique ou méthylique deviennent également fluorescentes par addition d'acide sulfurique.

Ce corps, pour lequel je n'ai pu obtenir d'analyses concordantes, paraît être analogue à celui décrit par Trezinski (1) sous le nom d'acide mélinoïne-trisulfonique, obtenu en chauffant un mélange d'aldéhyde benzylique, de β naphthol et d'acide sulfurique.

Dans la préparation de l'oxyde de pipéronylidène β dinaphtyle indiquée ci-dessus, on peut, en ajoutant de l'eau à la solution acétique de laquelle on a séparé les cristaux, précipiter des flocons rouges solubles en bleu pur dans l'acide sulfurique concentré et constitués par le pipéronylidène dinaphtylacétal que jè vais décrire.

L'analyse de l'oxyde de pipéronylidène β dinaphtyle a donné les nombres suivants :

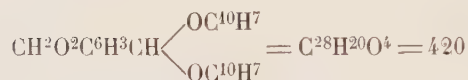
I. — Matière	0.204
Acide carbonique. . . .	0.628
Eau.	0.0828
II. — Matière	0.216
Acide carbonique. . . .	0.660
Eau	0.088

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	83.50	83.44	83.58
H	4.51	4.55	4.47
O	»	»	11.94

(1) *Ber. d. chem. Ges.* XVI, 2839.

PIPÉRONYLIDÈNE DINAPHTYLACÉTAL



Ce corps s'obtient le plus facilement en conservant quelques jours à basse température un mélange de 15 parties de β naphthol, 7,5 parties de pipéronal, 25 parties d'acide acétique glacial et 2 parties d'acide chlorhydrique, ce dernier ajouté peu à peu et en agitant à la dissolution refroidie du naphthol et du pipéronal dans l'acide acétique. Il se dépose un corps cristallin que l'on arrive à obtenir entièrement blanc et de composition constante par essorage et lavage au sulfure de carbone ; il est très soluble dans l'acide acétique, l'alcool et le chloroforme, très peu soluble dans le sulfure de carbone ; il paraît se décomposer avant de fondre à une température de 250° C. ; il se dissout dans l'acide sulfurique en donnant une solution bleu pur d'une très grande intensité de coloration. Sa solution alcoolique ou acétique est également colorée en bleu indigo par addition d'acide sulfurique.

Chauffé seul au-dessus de 200° C. ou en solution dans l'acide acétique glacial additionné d'une trace d'acide chlorhydrique, il se transforme en oxyde de pipéronylidène β dinaphtyle.

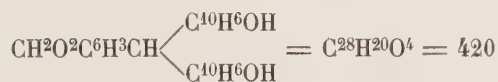
L'analyse a fourni les nombres suivants :

I. — Matière	0.242
Acide carbonique. . . .	0.6163
Eau	0.094
II. — Matière	0.493
Acide carbonique. . . .	0.564
Eau	0.097

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	79.30	79.32	80.0
H	4.96	4.91	4.78
O	»	»	15.24

PIPÉRONYLIDÈNE α DINAPHTOL



Ainsi que l'a déjà constaté Claisen (1), l' α naphtol se comporte, vis-à-vis des aldéhydes, tout autrement que le β naphtol. La condensation s'effectue encore entre deux molécules de naphtol et une molécule d'aldéhyde, mais au lieu d'un acétal ou de l'anhydride signalés plus haut, c'est un diphénol qui prend naissance.

On dissout à part une molécule de pipéronal et deux molécules d' α naphtol dans aussi peu d'acide

(1) *D. chem. Ges.* XIX, 3316 et *Ann. Chem.* 237-261.

acétique que possible, puis on ajoute au mélange quelques gouttes d'acide chlorhydrique; le liquide s'échauffe, se trouble et il se sépare au fond du vase un corps huileux qu'on dissout dans l'alcool méthylique et qu'on reprecipite par addition d'eau. Le corps blanc ainsi obtenu est constitué par le pipéronylidène α dinaphtol.

Ce corps peut également être obtenu en chauffant le mélange ci-dessus au bain-marie en présence d'une quantité un peu plus grande d'acide acétique glacial et une très minime quantité d'acide chlorhydrique ou sulfurique. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche prenant très rapidement au contact de l'air une coloration rougeâtre; il est très soluble dans les alcalis et les dissolvants ordinaires, acétone, benzène, sulfure de carbone, etc. Dans l'acide sulfurique concentré il se dissout en donnant une solution d'un bleu indigo magnifique, assez semblable à celle que fournit dans les mêmes conditions le pipéronylidène β dinaphtylacétal.

Il n'a pu être obtenu cristallisé.

Les acides le précipitent de ses solutions dans les alcalis sous forme de flocons blancs se colorant rapidement en rouge sale. Il se ramollit vers 135° C. et se décompose un peu au-dessus de cette température.

L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — Matière	0.204
Acide carbonique. . . .	0.588
Eau.	0.087

II. — Matière	0.498
Acide carbonique. . . .	0.582
Eau.	0.085

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	79.79	79.86	80.00
H	4.81	4.78	4.76
O	»	»	15.24

COMBINAISONS DU NITROPIPÉRONAL AVEC LES NAPHTOLS

Il ne semble pas que l'on puisse obtenir de composé défini lorsqu'on cherche à combiner l' α naphtol avec le nitropipéronal. Quant au β naphtol, il donne un produit de condensation intéressant, mais ressemblant plutôt à une matière colorante qu'à un simple dérivé nitré d'une des combinaisons que j'ai signalées comme se formant entre le pipéronal et les naphtols.

Si on chauffe un mélange de deux molécules de β naphtol avec une molécule de nitropipéronal en solution dans l'acide acétique glacial, puis qu'on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique concentré, il se développe aussitôt une belle et intense coloration violette ; une addition d'eau provoque dans cette solution la formation de flocons violets qui, recueillis sur un filtre et séchés, se présentent sous la forme d'une poudre violet noir se dissolvant dans l'alcool, l'acétone, l'alcool méthylique, le sulfure de carbone, etc.,

en donnant des solutions généralement rouge brun devenant violettes par l'addition d'un acide minéral ou organique, se décolorant presque complètement sous l'influence des réducteurs, zinc et acide chlorhydrique, étain et acide acétique, etc.

Ce corps est insoluble dans l'eau et dans les alcalis ; il se dissout dans l'acide acétique en donnant une solution violet bleu ; l'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en vert ; de cette solution l'eau précipite le corps violet inaltéré.

Cette substance n'a pas donné à l'analyse de résultats concordants.

.

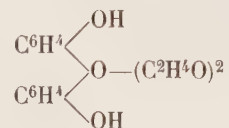
COMBINAISONS DU PIPÉRONAL AVEC LES PHÉNOLS POLYATOMIQUES

Lorsqu'on fait réagir les déshydratants (acide chlorhydrique ou sulfurique en liqueur acétique ou non) sur un mélange de pipéronal et d'un phénol diatomique ayant ses deux oxhydriles en position ortho ou en position para, il ne paraît pas se former de combinaison; c'est ainsi que je n'ai pu combiner avec le pipéronal ni l'hydroquinone, ni la pyrocatechine. Il en est autrement si on prend un phénol di ou tri-atomique ayant deux de ses oxhydrides en position méta. La résorcine, l'acide pyrogallique, la phloroglucine se combinent au pipéronal pour donner des produits de condensation semblables à celui que Bayer (1) a obtenu au moyen de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide pyrogallique. Dans ce cas, deux molécules d'aldéhyde se combinent à deux molécules de phénol avec élimination d'une seule molécule d'eau. H. Causse (2) a donné du mécanisme

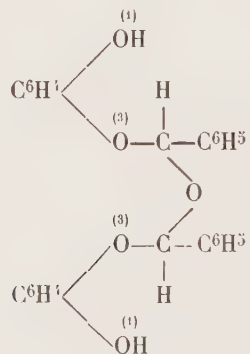
(1) *Deut. chem. Ges.* 1872, p. 25 et 280.

(2) *Mon. scient. Quesneville*, 1888, p. 1166.

de cette réaction une explication assez satisfaisante lorsqu'une aldéhyde de la série grasse est en jeu ; grâce à la facilité qu'ont ces aldéhydes de donner des polymères, il admet que la molécule d'aldéhyde éthylique se double et forme avec le phénol diatomique un composé de la formule :



mais cette polymérisation avec union directe des noyaux benzéniques par des oxhydriles phénoliques est plus difficile à admettre lorsqu'on a affaire aux aldéhydes aromatiques dont on ne connaît pas de polymères, et il semble peut-être plus logique d'admettre que la réunion de deux molécules d'aldéhyde benzoïque avec deux molécules de résorcine, par exemple, s'effectue plutôt au moyen des groupements aldéhydiques CHO dont nous connaissons la grande fragilité, pour donner un corps présentant la constitution suivante :

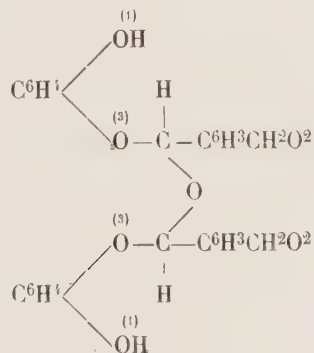


Les corps analogues que j'ai obtenus au moyen du pipéronal donnent tous, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique concentré, des solutions rouges. Ils ne présentent pas de point de fusion constant, mais se ramollissent avant de fondre à une haute température, 320°-350° C.

DI-PIPÉRONYLIDÈNE RÉSORCINE



On obtient un corps de cette formule lorsqu'on fond un mélange équimoléculaire de pipéronal et de résorcine; il se forme également lorsqu'on mélange des solutions chlorhydriques de ces deux corps. Il se présente sous la forme d'une poudre jaune soluble dans la plupart des dissolvants organiques; les acides minéraux reprécipitent ce corps inaltéré de sa solution dans les alcalis. Avec l'acide sulfurique concentré il fournit une magnifique solution rouge rubis. Il résulte de la combinaison de deux molécules de résorcine et deux molécules de pipéronal avec élimination d'une molécule d'eau, et a pour constitution probable :



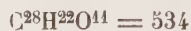
L'analyse a fourni les nombres suivants :

I. — Matière.	0.2104
Acide carbonique . . .	0.5007
Eau	0.0872

ou, en centièmes :

	I	Théorie
C.	66.24	66.93
H.	4.64	4.38
O.	»	28.68

DIPIPÉRONYLIDÈNE PYROGALLOL



En mélangeant des solutions chlorhydriques de pipéronal et de pyrogallol, il se forme un précipité blanc paraissant s'oxyder assez rapidement à l'air en se colorant en rouge : il est insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques usuels ; il se dissout en rouge intense dans l'acide sulfurique concentré ; cette solution n'est pas troublée par addition d'eau.

De même qu'avec la résorcine, deux molécules de l'aldéhyde se sont combinées à deux molécules du phénol, et il s'est éliminé une molécule d'eau.

L'analyse de ce corps a donné les nombres suivants :

I. — Matière.	0.243
Acide carbonique . . .	0.5539
Eau	0.0927

ou, en centièmes :

	I	Théorie
C.	62.19	62.91
H.	4.26	4.12
O.	»	32.94

DI-PIPÉRONYLIDÈNE PHLOROGLUCINE



La phloroglucine possède, comme la résorcine et le pyrogallol, deux de ses oxhydriles en position méta : de même que ces phénols, elle se combine au pipéronal pour donner un composé analogue à ceux précédemment décrits.

Le di-pipéronylidène phloroglucine se présente sous la forme d'une poudre jaune insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et dans les dissolvants organiques usuels. L'acide sulfurique le dissout en formant une magnifique solution rouge.

I. — Matière	0.2122
Acide carbonique . . .	0.4842
Eau	0.0823

ou, en centièmes :

	I	Théorie
C.	62.25	62.91
H.	4.34	4.12
O.	»	32.94

COMBINAISONS DU PIPÉRONAL AVEC LES AMINES AROMATIQUES

Le pipéronal et son dérivé orthonitré peuvent s'unir soit avec une, soit avec deux molécules d'une amine aromatique ; dans le premier cas le composé se forme d'après la réaction suivante :



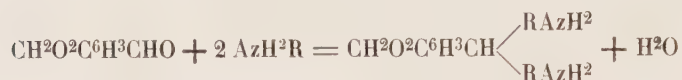
Les corps ainsi obtenus, que l'on a improprement appelés amines, sont en réalité des imides dérivées des aldéhydes ; ils renferment tous le radical imide monosubstitué.

De ces composés, un seul paraît avoir été décrit, c'est celui qui résulte de la combinaison du pipéronal avec l'aniline (1).

Lorsque la combinaison s'effectue non plus en proportions équimoléculaires, mais entre une molécule de pipéronal et deux molécules d'amine, on obtient,

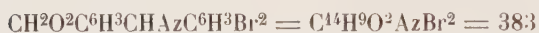
(1) *Ber. chem. Ges.*, XIV, 723.

si cette amine est de l'aniline substituée ou non, un dérivé du triphénylméthane.



Dans ce cas, l'hydrogène de la molécule d'eau qui s'élimine provient, non plus du groupement amidogène AzH^2 , mais des radicaux phényles représentés par R.

DIBROMOPIPÉRONYLIDÈNE PHÉNYLAMINE



Le pipéronylidène phénylamine a été déjà décrit (1). Traité par le brome en solution dans le sulfure de carbone, il m'a fourni un dérivé d'addition tétrabromé rouge qui se transforme lentement en dérivé de substitution dibromé; ce dernier s'obtient encore lorsqu'on ajoute du brome à la solution de pipéronylidène phénylamine dans l'acide acétique. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline jaune se dissolvant très facilement à froid dans l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'acétone, etc., mais en donnant des solutions extrêmement instables, ou même en se décomposant si le dissolvant n'est pas à une très basse température; après lavage à l'acide acétique et au sulfure de carbone, il répond à la formule suivante: $\text{CH}^2\text{O}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{CHAzC}^6\text{H}^3\text{Br}^2$ et fond en se décomposant vers 155° C.

(1) *Ber. chem. Gen.*, XIV. 723.

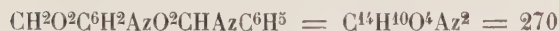
L'analyse a fourni les nombres suivants :

I. — Matière	0.200
Brome	0.816
II. — Matière	0.200
Brome	0.0819

ou, en centièmes :

	I	II	Calculé pour $C^{14}H^9O^2Az\ Br^2$
Br	40.8	40.95	41.8

ORTHONITROPIPÉRONYLIDÈNE PHÉNYLAMINE



Ce corps se forme lorsqu'on maintient quelque temps en fusion un mélange d'une molécule d'orthonitropipéronal et d'une molécule d'aniline; quand il ne se dégage plus de vapeur d'eau, on laisse refroidir et reprend par l'alcool bouillant la masse cristalline solidifiée; pendant le refroidissement de la solution alcoolique il se dépose de minuscules houppes jaunes d'orthonitropipéronylidène phénylamine. Ce corps est assez soluble à chaud dans les dissolvants organiques usuels, il est généralement très peu soluble à froid; dans l'acide sulfurique concentré il se dissout en donnant une solution jaune orange; sous l'action de la lumière il se colore rapidement en brun; il fond à 115° C.

L'analyse a donné :

		Calculé pour $C^{14}H^{10}O^4Az^2$
Azote	40.40	40.34

PIPÉRONYLIDÈNE PARATOLUIDINE



Lorsqu'on fait, à la température ordinaire, un mélange de pipéronal et de paratoluidine, la masse se liquéfie peu à peu et la température s'abaisse considérablement; si au contraire on effectue ce mélange avec les substances à l'état liquide, aucun changement thermique ne se produit; l'abaissement de température qu'on avait observé n'était donc dû qu'au changement d'état, passage de l'état solide à l'état liquide provoqué par le mélange des substances.

Si on chauffe un mélange de pipéronal et de paratoluidine il se dégage de l'eau et par refroidissement la masse se solidifie en cristaux rayonnés constitués par le pipéronylidène paratoluidine. Cette réaction s'effectue même, quoique plus lentement, à la température ordinaire. Elle se produit également lorsqu'on mélange des solutions de pipéronal et de paratoluidine dans l'acide chlorhydrique concentré. En opérant avec des quantités équimoléculaires des deux corps, le rendement est théorique quelque soit le mode opératoire employé.

Le pipéronylidène paratoluidine est insoluble dans l'eau, très soluble à chaud dans les dissolvants organiques usuels. Dissous à chaud dans l'alcool, il se dépose par refroidissement lent en cristaux transparents courts extrêmement réfringents; par un refroidissement rapide de la même solution on obtient

des aiguilles prismatiques blanches ; quelle que soit sa forme cristalline — il paraît en affecter au moins trois — ce corps fond à 99° C. ; les acides dilués le colorent en jaune citron.

L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — Matière	0.221
Acide carbonique. . . .	0.612
Eau.	0.104
II. — Matière	0.250
Azote	0.0143

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C.	75.51	»	75.63
H	5.23	»	5.4
O	»	»	13.44
Az.	»	5.72	5.88

Dérivé dibromé. — Le pipéronylidène paratoluidine traité en solution acétique par le brome fournit un dérivé dibromé $\text{CH}^2\text{O}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{CHAzC}^6\text{H}^2\text{Br}^2\text{CH}^3$. C'est un corps jaune citron peu soluble dans l'éther, soluble avec décomposition dans l'alcool, l'acétone, etc. Après lavage au sulfure de carbone et à l'acide acétique, il fond à 175° C. et se décompose à une température légèrement supérieure.

L'analyse a donné :

		Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{O}^2\text{AzBr}^2$.
Brome	40.8	40.00
E. JANDRIER.		4

ORTHONITROPIPÉRONYLIDÈNE PARATOLUIDINE



On obtient aisément ce corps en chauffant au bain de paraffine un mélange équimoléculaire d'orthonitropipéronal et de paratoluidine ; la combinaison s'effectue très rapidement aux environs de 110° C. ; dès qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau on laisse refroidir ; la masse se solidifie rapidement, elle est constituée par des aiguilles enchevêtrées jaunes ; on reprend par l'acétone bouillant et filtre si nécessaire. Par refroidissement de la solution acétonique, prennent naissance de magnifiques aiguilles brillantes jaunes qui fondent en se décomposant vers 125° C. ; c'est l'orthonitropipéronylidène paratoluidine.

Ce corps est très soluble dans l'alcool, l'acétone, l'alcool méthylique, le benzène, etc. Les dissolutions chaudes de la plupart de ces solvants l'abandonnent par refroidissement en cristaux aiguillés ou en houppes soyeuses plus ou moins teintées de jaune qui, au contact de la lumière ou sous l'action de la chaleur, se colorent rapidement en brun ; aussi devra-t-on faire cristalliser à la lumière diffuse, ou mieux encore dans une chambre noire.

Avec l'acide sulfurique concentré il forme une solution jaune orange qui est décolorée par addition d'eau.

L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — Matière	0.2482
Acide carbonique. . . .	0.5731
Eau	0.0981
II. — Matière	0.250
Azote	0.0244

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	63.00	»	63.38
H	4.39	»	4.22
O	»	»	22.53
Az	»	9.77	9.86

ORTHONITROPIPÉRONYLIDÈNE ORTHOTOLUIDINE



L'orthotoluidine chauffée au bain de paraffine vers 115° C. avec de l'orthonitropipéronal est rapidement transformée en orthonitropipéronylidène orthotoluidine. On reprend par l'acétone bouillant la masse cristalline formée et filtre ; par refroidissement, il se forme de très courtes aiguilles jaunes ; par l'évaporation spontanée de cette même solution acétonique on obtient de beaux cristaux aiguillés jaunes. Sous l'influence de la lumière, ces cristaux se colorent en rouge brique. Ils sont solubles dans la plupart des dissolvants organiques y compris le benzène, et fondent à 129° C. ; ils se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré en donnant une coloration jaune orange.

L'analyse a fourni les nombres suivants :

Matière.	0.284
Acide carbonique	0.6556
Eau	0.4125

ou, en centièmes :

	Trouvé	Théorie
C.	62.99	63.38
H.	4.41	4.22
O.	»	22.53
Az	»	9.86

PIPÉRONYLIDÈNE PARANITRANILINE



Ce corps, ou un de ses polymères, prend naissance lorsqu'on chauffe, jusqu'à cessation de dégagement de vapeur d'eau, un mélange équimoléculaire de pipéronal et de para-nitraniline ; il cristallise très facilement par refroidissement de sa solution acétonique et forme de belles aiguilles jaunes fusibles à 212° C. Il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques usuels. Dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout avec une belle coloration jaune citron.

L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — Matière	0.2108
Acide carbonique.	0.483
Eau.	0.0738
II. — Matière	0.200
Azote	0.0202

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	62.48	»	62.22
H	3.92	»	3.70
O	»	»	23.70
Az.	»	40.4	40.37

O-NITROPIPÉRONYLIDÈNE P-NITRANILINE



Lorsqu'on chauffe vers 125° C. une molécule de p-nitraniline et une molécule d'orthonitropipéronal, le mélange fond tout d'abord, puis se prend en une masse cristalline formée d'aiguilles jaunes enchevêtrées, et constituée par l'orthonitropipéronylidène p-nitraniline. Ce corps est soluble dans la plupart des solvants organiques usuels : par refroidissement de sa solution acétonique, il se dépose en petits cristaux tabulaires jaunes qui, exposés à la lumière, passent rapidement au rouge brun ; ils sont fusibles à 209° C. ; dans l'acide sulfurique concentré, ils se dissolvent avec une coloration jaune orange intense.

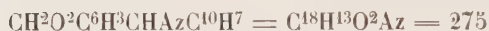
L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — Matière	0.298
Acide carbonique.	0.579
Eau.	0.083
II. — Matière	0.200
Azote	0.0258

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	53.00	»	53.33
H	3.10	»	2.86
O	»	»	30.47
Az.	»	12.9	13.33

PIPÉRONYLIDÈNE β NAPHTYLAMINE



Lorsqu'on mélange, à la température ordinaire, du pipéronal et de l' α naphtylamine, les phénomènes observés sur le mélange de pipéronal et de p-toluidine se reproduisent ; la masse se liquéfie et la température s'abaisse considérablement ; si on chauffe ensuite à 150°-160° C. il se dégage de la vapeur d'eau et il se forme du pipéronylidène α naphtylamine.

Le mélange de β naphtylamine et de pipéronal ne se liquéfie pas à la température ordinaire ; chauffé, il ne tarde pas à fondre, de la vapeur d'eau se dégage et il y a formation de pipéronylidène β naphtylamine. Ce corps est soluble dans la plupart des solvants organiques usuels : il se dépose en belles aiguilles par refroidissement de sa solution acétonique ; il fond à 116° C. et se dissout en jaune orange dans l'acide sulfurique concentré.

L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — Matière	0.2484
Acide carbonique . . .	0.7106
Eau.	0.407
II. — Matière	0.500
Azote	0.0246

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	78.05	»	78.54
H	4.84	»	4.73
O	»	»	44.63
Az.	»	4.92	5.09

O-NITROPIPÉRONYLIDÈNE α NAPHTYLAMINE



Lorsqu'on chauffe au bain de paraffine un mélange équimoléculaire de nitropipéronal et d' α naphtylamine, il y a d'abord fusion, puis dégagement de vapeur d'eau de même temps que solidification de la masse avec formation d'orthonitropipéronylidène α naphtylamine.

Ce corps est soluble dans les dissolvants organiques usuels; il cristallise de sa solution acétonique chaude en aiguilles jaunes fusibles à 151° C. qui se colorent en rouge brun au contact de la lumière. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune orange.

L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — Matière	0.294
Acide carbonique.	0.716
Eau.	0.4044
II. — Matière	0.320
Azote	0.0271

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	67.42	»	67.50
H	3.99	»	3.75
O	»	»	20.00
Az.	»	8.47	8.75

O-NITROPIPÉRONYLIDÈNE β NAPHTYLAMINE



La β naphtylamine chauffée avec du nitropipéronal se comporte comme son isomère α . Le nitropipéronylidène β naphtylamine formé est très soluble à chaud dans les dissolvants organiques usuels; il cristallise par refroidissement de sa solution acétonique en magnifiques aiguilles soyeuses jaunes fusibles à 171°-172° C., solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune orange.

De même que tous les dérivés dans lesquels le groupement pipéronylique est nitré, ce corps se colore très rapidement sous l'action de la lumière.

L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — Matière	0.2473
Acide carbonique.	0.6104
Eau.	0.0837
II. — Matière	0.320
Azote	0.0268

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	67.32	»	67.50
H	3.80	»	3.75
O	»	»	20.00
Az.	»	8.38	8.75

PIPÉRONYLIDÈNE AMIDOANTIPYRINE



De même que l'aniline, les toluidines, etc., l'amido antipyrine en s'unissant molécule à molécule au pipéronal donne un produit de condensation en même temps qu'il s'élimine une molécule d'eau.

L'amidoantipyrine avec laquelle j'ai opéré est celle qui résulte de la réduction du dérivé nitré fusible à 273° C. ; elle figure dans Richter (1) sous le nom de 4 amido, 3 keto, 1-5 diméthyl, 2 phényl, 2-3 dihydropyrazol ; elle est fusible à 109° C.

Il suffit de chauffer, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau, un mélange équimoléculaire de pipéronal et d'amidoantipyrine pour obtenir le

(1) *Lexicon der Kohlenstoff-Verbindungen.*

pipéronylidène amidoantipyrine. Ce corps est assez soluble à chaud dans les dissolvants ordinaires ; par refroidissement il se dépose de sa solution alcoolique en petits cristaux tabulaires incolores, fusibles à 230° C. ; il paraît exister aussi sous forme de petites feuilles jaunes ; cette modification a été obtenue par évaporation spontanée d'une solution dans l'alcool méthylique ; elle présente le même point de fusion que la précédente.

Le pipéronylidène amidoantipyrine se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant une solution jaune ; cette coloration passe au vert par addition d'une goutte d'acide nitrique.

Le perchlorure de fer produit une coloration jaune dans sa solution chlorhydrique étendue ; à chaud, les acides dilués le décomposent en amidoantipyrine et pipéronal.

Ce corps a fourni à l'analyse les nombres suivants :

I. — Matière	0.239
Acide carbonique.	0.595
Eau.	0.114
II. — Matière	0.2005
Acide carbonique.	0.499
Eau.	0.093
III. — Matière	0.250
Azote	0.031

ou, en centièmes :

	I	II	III	Théorie
C. . . .	67.94	67.96	»	68.1
H. . . .	5.31	5.46	»	5.4
O. . . .	»	»	»	14.3
Az . . .	»	»	12.41	12.5

ORTHONITROPIPÉRONYLIDÈNE AMIDOANTIPYRINE



Ce corps se forme en chauffant un mélange équimoléculaire d'orthonitropipéronal et d'amidoantipyrine fusible à 109° C.

Il se dissout bien dans l'alcool, l'acétone, l'alcool méthylique, l'acide acétique glacial, etc. Il se présente sous la forme de beaux cristaux jaunes ou jaune orange passant au rouge sous l'action de la lumière ou de la chaleur et fondant à 220°-221° C. Ce corps est très facilement réductible; le zinc et l'acide chlorhydrique le transforment à froid en un dérivé monoamidé dont le diazo donne des matières colorantes rouge violacé avec le naphthol ou ses acides sulfoconjugués.

L'orthonitropipéronylidène amidoantipyrine se dissout en jaune orangé dans l'acide sulfurique concentré; une goutte d'acide nitrique produit dans cette solution une intense coloration verte. L'acide sulfurique ne sert là que de véhicule, car les cristaux eux-mêmes projetés dans l'acide nitrique se dissolvent en donnant une magnifique mais assez fugace coloration verte.

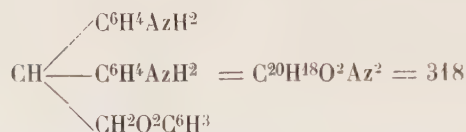
L'analyse a fourni les nombres suivants :

I. — Matière	0.2025
Acide carbonique. . . .	0.4444
Eau.	0.080
II. — Matière	0.265
Azote.	0.0384

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	59.86	»	60 0
H	4.40	»	4.2
O	»	»	21.4
Az.	»	44.50	44 7

DIAMIDOMÉTHYLÉNODIOXYTRIPHÉNYLMÉTHANE



J'aurais pu, pour ce corps ainsi que pour quelques autres décrits ci-après, donner au radical $\text{CH}^2\text{O}^2\text{C}^6\text{H}^3$ le nom de pipéronyl. J'ai cru devoir le remplacer par celui de méthylénodioxyphényl. Si les noms sont un peu compliqués par cette substitution, du moins permet-elle de faire mieux ressortir ce que sont réellement ces composés, des dérivés du triphénylméthane.

Le diamidométhylénodioxytriphénylméthane s'obtient assez facilement, soit en employant l'acide chlorhydrique comme agent de condensation entre le pipéronal et l'aniline ainsi que l'a indiqué Mazzara (1) pour la préparation du diamidotriphénylméthane, soit en se servant de la méthode de Fischer qui consiste à chauffer l'aldéhyde avec le sulfate de l'amine en présence de chlorure de zinc.

(1) *Gaz. chim. Ital.*, t. XV., p. 50.

Dans un petit ballon on chauffe 16 parties de pipéronal, 28 parties de sulfate d'aniline et 20 parties de chlorure de zinc ; lorsqu'on juge la réaction achevée, on fait bouillir le produit dans de l'eau additionnée d'acide sulfurique jusqu'à ce que toute odeur de pipéronal ait disparu ; on ajoute alors de l'eau, filtre et précipite la base dans le filtrat au moyen d'un excès d'ammoniaque.

Le diamidométhylénodioxytriphénylméthane est très soluble dans les dissolvants organiques usuels, insoluble dans l'eau, très difficilement cristallisable ; il forme avec les acides chlorhydrique, sulfurique, etc., des sels jaunes peu solubles à froid.

Dans la solution concentrée du chlorhydrate, le bichlorure de platine produit un précipité floconneux couleur chair, constitué par le chloroplatinate $C^{20}H^{18}O^2Az^2 \cdot 2HCl + Pt Cl^4$.

Il se forme une matière colorante violette, constituée par le sel du carbinol correspondant, lorsqu'on oxyde le diamidométhylénodioxytriphénylméthane au moyen du chloranile en solution alcoolique, ou par l'oxyde puce de plomb en liqueur acétique.

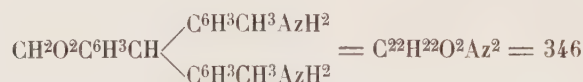
L'analyse a fourni les nombres suivants :

I. — Matière.	0.310
Acide carbonique . . .	0.853
Eau	0.462
II. — Matière.	0.272
Acide carbonique . . .	0.750
Eau	0.443
III. — Matière.	0.200
Azote.	0.0174

ou, en centièmes :

	I	II	III	Théorie
C. . . .	75.42	75.22	»	75.5
H. . . .	5.82	5.83	»	5.7
O. . . .	»	»	»	10.0
Az. . . .	»	»	8.70	8.8

P-DIAMIDODIMÉTHYLMÉTHYLÉNODIOXYTRIPHÉNYLMÉTHANE



On obtient un corps présentant cette formule de constitution lorsqu'on chauffe au bain de paraffine vers 125° C. un mélange équimoléculaire de paratoluidine, de chlorhydrate de paratoluidine et de pipéronal.

Après purification, ce corps se présente sous la forme d'une poudre jaune clair très soluble dans l'alcool, le benzène, etc. Il se ramollit avant de fondre vers 200° C. ; traité par le chloranile ou l'oxyde puce de plomb, il ne donne pas de matière colorante.

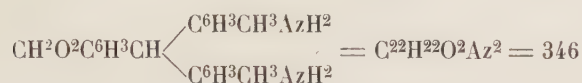
L'analyse a fourni les nombres suivants :

I. — Matière.	0.3005
Acide carbonique . . .	0.840
Eau	0.478
II. — Matière.	0.246
Acide carbonique . . .	0.601
Eau	0.126
III. — Matière.	0.200
Azote.	0.01396

ou, en centièmes :

	I	II	III	Théorie
C .	76.27	76.24	»	76.3
H .	6.6	6.54	»	6.3
O .	»	»	»	9.2
Az.	»	»	7.98	8.4

O-DIAMIDODIMÉTHYLMÉTHYLÉNODIOXYTRIPHÉNYLMÉTHANE



Cet isomère du corps précédent s'obtient sans plus de difficultés en chauffant au bain de paraffine un mélange d'une molécule de pipéronal, une molécule d'orthotoluidine et une molécule de chlorhydrate d'orthotoluidine.

Ce corps, que je n'ai pu obtenir cristallisé, est très soluble à chaud dans l'alcool, le benzène, etc. Ses sels exposés à l'air ont une tendance à se colorer en vert bleu, mais alors que le chloranile ou l'oxyde puce de plomb transforment l'orthodiamidodiméthyl-triphénylméthane en une matière colorante verte, ils donnent avec l'orthodiamidodiméthylméthylénodioxytriphénylméthane une matière colorante violet rouge.

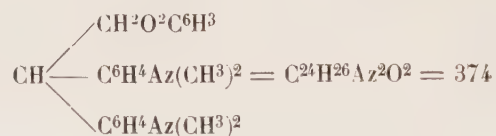
L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — Matière	0.274
Acide carbonique . . .	0.758
Eau	0.4674
II. — Matière	0.400
Azote	0.0346

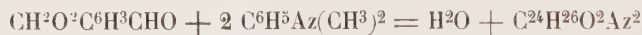
ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	76.3	»	76.3
H	6.89	»	6.3
O	»	»	9.2
Az.	»	7.9	8.4

TÉTAMÉTHYLDIAMIDOMÉTHYLÉNODIOXYTRIPHÉNYLMÉTHANE



Ce corps, qu'on pourrait aussi appeler tétraméthyldiamidodiphénylpipéronylméthane, est le produit de la réaction du pipéronal sur la diméthylaniline en présence d'un agent de déshydratation, le chlorure de zinc par exemple.



Il s'obtient très facilement en suivant le mode opératoire indiqué par Fischer (1) pour la préparation de la leucobase du vert malachite.

Dans une capsule de porcelaine, on mélange 5 grammes de pipéronal, 10 grammes de diméthylaniline et 10 grammes environ de chlorure de zinc ; contrairement à ce qui se produit avec la benzaldéhyde, la réaction ne détermine pas une grande élévation de température. On peut ajouter le chlorure

(1) *Liebig's Ann. Chem.* CCVI, 122.

de zinc en une fois et, le mélange effectué, on peut commencer à chauffer au bain-marie ; la masse verdit dès le début du chauffage qui devra être maintenu environ dix à douze heures. L'opération qui m'a donné le rendement s'approchant le plus du rendement théorique était même restée trente-six heures sur le bain-marie. Il faut agiter assez fréquemment et quand la masse est devenue par trop épaisse, il est bon d'ajouter un peu d'eau chaude pour la fluidifier.

Lorsqu'on juge l'opération terminée, on fait passer à travers la masse additionnée d'eau bouillante un rapide courant de vapeur d'eau qui entraîne la diméthylaniline non entrée en réaction.

Dans la préparation de la leucobase du vert malachite on emploie en général un excès d'aldéhyde benzoïque ; avec le pipéronal, il est préférable d'employer un excès de diméthylaniline ; lorsque la vapeur d'eau n'entraîne plus rien, on laisse refroidir et la leucobase se solidifie en prenant une texture cristalline. Le rendement est presque théorique.

L'analyse a fourni les nombres suivants :

I. — Matière.	0.231
Acide carbonique . . .	0.653
Eau	0.445
II. — Matière.	0.242
Acide carbonique . . .	0.679
Eau	0.155
III. — Matière.	0.200
Azote	0.0148

Ou, en centièmes :

	I	II	III	Théorie
C. . . .	77.09	76.60	»	77.00
H. . . .	6.99	7.14	»	6.95
O. . . .	»	»	»	8.55
Az . . .	»	»	7.40	7.48

Le tétraméthyldiamidométhylénodioxutriphénylméthane est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, l'acétone, le benzène, le toluène et l'alcool ; il se dissout très bien à chaud dans l'alcool méthylique et comme il y est peu soluble à froid, c'est ce dissolvant qu'on choisira pour la purification du produit. Il affecte diverses formes cristallines et paraît être, comme la leucobase du vert malachite, di ou trimorphe. De sa solution dans l'alcool méthylique, il se dépose par refroidissement lent en petits mamelons, tandis que si l'on refroidit brusquement il forme des croûtes feuilletées ou des lamelles fusibles à 110°-112°C. Il fonctionne comme une base et se combine à deux molécules d'acide monobasique.

Le picrate $C^{24}H^{26}Az^2O^2 + 2C^9H^{12}(AzO^2)^3OII$ est en petites aiguilles vertes et s'obtient en mélangeant des solutions méthyliques concentrées chaudes de la base, et d'acide picrique ; il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool froid.

Le tétraméthyldiamidométhylénodioxutriphénylméthane se comporte, vis-à-vis des oxydants absolument comme la leucobase du vert malachite, par le chloranile ou par l'oxyde puce de plomb, il donne une matière colorante verte possédant des propriétés

très semblables à celles du vert malachite. Il se dissout très bien à froid dans l'acide nitrique ($D = 1.40$) ; en versant cette solution dans l'eau il se forme un précipité jaune ; on le recueille sur un filtre, lave, sèche et purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'acide acétique ; on obtient ainsi de fines houppes jaunes constituées par le dérivé hexanitré

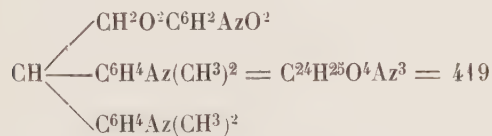


qui fond vers $220^\circ C.$ en se décomposant.

L'analyse a donné :

	Trouvé	Calculé pour $C^{24}H^{20}Az^8O^{14}$
Azote	17.22	17.39

ORTHONITROPIPÉRONYLTÉTRAMÉTHYLDIAMIDODIPHÉNYL-
MÉTHANE



Ce corps est un dérivé mononitré de la leucobase décrite ci-dessus ; le groupement $A O^2$ occupe la position ortho dans le radical pipéronyle.

Sa préparation s'effectue aussi facilement que celle de la leucobase ; les rendements sont toutefois moins élevés quoique encore très satisfaisants, 60 p. 100 environ de la théorie.

Dans une capsule de porcelaine ou mieux dans un

flacon d'Erlenmeyer, on chauffe sur le bain-marie un mélange d'une molécule d'aldéhyde orthonitropipéronylique fusible à $95^{\circ}5$ avec deux molécules de diméthylaniline, puis on ajoute du chlorure de zinc; au bout de quelques heures de chauffage, l'opération est terminée; la condensation paraît s'effectuer au moins aussi rapidement qu'avec le pipéronal; la masse devenue très pâteuse est fortement colorée en vert jaunâtre; on l'épuise d'abord à l'eau bouillante, puis à l'eau chaude additionnée d'acide chlorhydrique et on la traite enfin par le toluène dans lequel elle est très soluble; par refroidissement, on obtient un magma cristallin vert qu'on purifie, non plus par dissolution dans le toluène, mais dans l'alcool chaud; ce dernier abandonne des aiguilles jaune verdâtre qui sont à peu près incolores après recristallisation et lavage à l'alcool froid, et qui présentent un point de fusion constant vers 166°C. ; elles sont très solubles dans l'éther et les dissolvants ordinaires; avec l'acide sulfurique concentré, elles donnent une solution jaune orange.

De même que la leucobase, ce dérivé nitré oxydé par le chloranile à chaud en liqueur alcoolique ou acétonique acidulée par l'acide acétique ou par l'oxyde puce de plomb en liqueur acétique et à froid, donne une belle matière colorante verte, possédant des propriétés semblables à celles de la matière colorante obtenue par oxydation de l'orthonitrotétraméthyldiamidotriphénylméthane.

Dissous dans l'acide nitrique, il forme un dérivé hexanitré qu'on peut précipiter par addition d'eau;

c'est un corps jaune que je n'ai pu obtenir cristallisé.

L'analyse a fourni les nombres suivants :

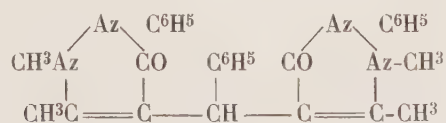
I. — Matière	0.2493
Acide carbonique. . . .	0.554
Eau.	0.420
II. — Matière	0.200
Azote	0.0498

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	68.51	»	68.73
H	6.09	»	5.96
O	»	»	45.27
Az.	»	9.9	40.02

COMBINAISONS DU PIPÉRONAL AVEC L'ANTIPIRYNE

Dans ses remarquables recherches synthétiques au moyen de l'éther acétylacétique, L. Knorr (1) signale une combinaison se formant, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, entre deux molécules d'antipyrine et une molécule d'aldéhyde benzoïque et répondant à la formule :



Depuis, le D^r Patein (2) a signalé des combinaisons analogues obtenues au moyen de l'aldéhyde acétique, du chloral, etc.

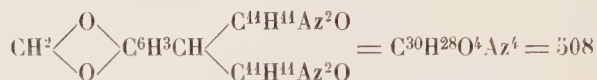
Le pipéronal m'a fourni une réaction absolument semblable ; sous l'influence de l'acide chlorhydrique

(1) *Ann. Chem.*, 238, 137 et 214.

(2) *Comptes rendus*, 1898.

il s'unit à deux molécules d'antipyrine pour donner, avec élimination d'une molécule d'eau, le

PIPÉRONYLIDÈNE DIANTIPYRINE



On obtient aisément ce corps en dissolvant séparément dans l'acide chlorhydrique une molécule de pipéronal et deux molécules d'antipyrine ; si on prend des quantités d'acide chlorhydrique juste suffisantes pour opérer la dissolution des substances, le mélange effectué, on ne tarde guère à voir se former des centres de cristallisation, et après quelques heures, la masse est complètement solidifiée. Les fines aiguilles qui la composent sont constituées par le chlorhydrate de pipéronylidène diantipyrine qu'un simple lavage à l'eau permet d'obtenir pur ; on peut isoler la base de ce sel en ajoutant de l'ammoniaque à sa dissolution aqueuse tiède.

Le pipéronylidène diantipyrine se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline très peu soluble dans l'eau, se dissolvant dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'acide acétique glacial, etc., insoluble dans l'éther, le benzène et l'acétone. Dissous à chaud dans l'alcool méthylique il se dépose par refroidissement en cristaux fusibles à 253° C. Ce corps se comporte comme une base et donne des sels à deux molécules d'acide monobasique : le chlorhydrate se dépose en fins cristaux soyeux de sa

solution aqueuse chaude additionnée d'acide chlorhydrique ; il est très peu soluble dans l'eau froide, se dissout très bien à chaud, mais n'est stable qu'en présence d'un assez grand excès d'acide ; si on chauffe sa solution aqueuse neutre, le sel se décompose avant l'ébullition et la base se précipite.

Sous l'action de la lumière la solution aqueuse neutre de ce chlorhydrate se colore très rapidement en jaune orange.

Le sulfate cristallise en aiguilles blanches soyeuses et présente les mêmes particularités que le chlorhydrate.

Le picrate s'obtient très facilement en ajoutant une dissolution d'acide picrique dans l'alcool méthylique à une solution concentrée chaude de la base dans le même dissolvant ; il se dépose pendant le refroidissement en petites houppes jaune clair, fusibles à 190°-191° C. ; il est insoluble dans l'éther, soluble à chaud dans les alcools méthylique et éthylique d'où il cristallise très bien par refroidissement.

L'analyse de la base a donné les nombres suivants :

I. — Matière	0.224
Acide carbonique. . .	0.573
Eau.	0.412
II. — Matière	0.233
Acide carbonique. . .	0.603
Eau.	0.417
III. — Matière	0.400
Azote	0.0438
IV. — Matière	0.400
Azote	0.0438

ou, en centièmes :

	I	II	III	IV	Théorie
C . . .	70.70	70.70	»	»	70.86
H . . .	5.65	5.62	»	»	5.54
O . . .	»	»	»	»	42.60
Az. . .	»	»	10.95	10.95	11.02

Le pipéronylidène diantipyrine est charbonné par l'acide sulfurique concentré ; avec l'acide nitrique il donne une solution brune d'où l'eau précipite des flocons jaune brun. Sous l'action de l'acide nitreux, il ne donne pas la réaction verte caractéristique de l'antipyrine. Dans la solution aqueuse du chlorhydrate, le perchlorure de fer ne donne qu'une très légère coloration brune.

Le pipéronylidène diantipyrine traité par le brome en solution acétique ou sulfocarbonique se transforme en un dérivé d'addition tétrabromé $C^{30}H^{28}O^4Az^4Br^4$; c'est un corps rougeâtre se dissolvant très facilement dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable, en donnant des solutions très instables. L'analyse a donné :

Matière.	0.250
Brome	0.0975

ou, en centièmes :

		Théorie
Brome	39.00	38.65

La tolyantipyrine (point de fusion 137° C.) constituée par de l'antipyrine dont le groupement phényle est méthylé en position para, se combine également au pipéronal sous l'influence de l'acide chlorhydrique, mais beaucoup plus difficilement que l'antipyrine elle-même.

ACTION DES RÉDUCTEURS SUR L'ORTHONITROPIPÉRONAL

Lorsqu'on fait réagir sur l'orthonitropipéronal (p. de f. 95° 5) les réducteurs tels que le zinc et l'acide sulfurique, le fer et l'acide acétique, l'étain et l'acide chlorhydrique, il se forme bien — surtout dans le dernier cas — de l'amidopipéronal, mais quelles que soient les conditions dans lesquelles on opère, il ne semble pas qu'il soit possible d'obtenir uniquement ce dérivé amidé ; il est toujours mélangé et difficilement séparable de divers autres produits de réduction, parmi lesquels domine le méthylénodioxyanthranile



déjà décrit par Friedlander et Schreiber (1). Il en est autrement si l'on essaye d'effectuer la réduction par le sulfate ferreux en liqueur alcaline ; on n'évite pas ainsi la formation de l'anthranile, mais en employant

(1) *Ber. Deut. chem. Ges.*, XXVIII, 1382.

un excès de réducteur, l'anthranile formée est facilement réduite à son tour et donne alors l'amido correspondant.

ORTHO-AMIDOPIPÉRONAL



Dans un petit ballon de 250 c. c. renfermant 50 gr. de sulfate ferreux et 100 c. c. d'eau chaude, j'ai ajouté 3 gr. d'orthonitropipéronal et 30 c. c. d'ammoniaque ; la réduction commence aussitôt et dès que le mélange est effectué, on trouve du dérivé amidé dans le liquide ; on peut chauffer au bain-marie, ou mieux encore envoyer dans le mélange un courant de vapeur. Il paraît avantageux, au point de vue du rendement, qui en aucun cas n'est bien élevé, d'arrêter l'opération après vingt ou vingt-cinq minutes de chauffage ; on filtre et laisse cristalliser en refroidissant autant que possible ; il se dépose des aiguilles jaunes, longues parfois de plusieurs centimètres et constituées par l'orthoamidopipéronal.

Ce corps est assez soluble dans l'eau chaude, difficilement entraînable par la vapeur d'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution alcoolique et sa solution aqueuse l'abandonnent sous forme de longues aiguilles jaunes fusibles à 107° C. Il se comporte à la fois comme une base et comme une aldéhyde. Exposée à l'air, la solution de son chlorhydrate rougit très rapidement. Son dérivé diazoïque donne, avec

les naphthols ou leurs acides sulfoconjugués, des matières colorantes rouge violacé.

L'amidopipéronal chauffé avec de l'anhydride acétique fournit un dérivé acétylé.

Ce corps est très soluble à chaud dans l'eau et les dissolvants organiques usuels; il cristallise par refroidissement de sa solution aqueuse en belles aiguilles blanches fusibles à 159° C.

L'analyse donne les nombres suivants :

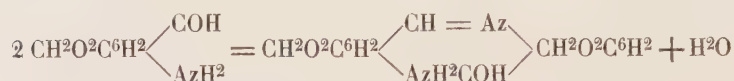
I. — Matière	0.2472
Acide carbonique.	0.5258
Eau.	0.097
II. — Matière	0.242
Acide carbonique.	0.5187
Eau.	0.1033
III. — Matière	0.250
Azote	0.021

ou, en centièmes :

	I	II	III	Calculé pour $\text{CH}^2\text{O}^2\text{C}^6\text{H}^2$ $\begin{matrix} \swarrow \text{AzH}^2 \\ \searrow \text{COH} \end{matrix}$
C.	58.01	58.48	»	58.48
H.	4.40	8.84	»	4.24
O.	»	»	»	29.09
Az	»	»	8.40	8.48

Lorsqu'on traite l'amidopipéronal sec par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique concentré, il se colore immédiatement en rouge brun intense et il se forme un produit de condensation répondant à la formule

$C^{16}H^{12}O^5Az^2$ et prenant sans doute naissance suivant l'équation :



Ce même corps, dont les sels sont rouges, se produit également lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu à une solution très concentrée d'amidopipéronal, et peut ensuite être précipité par addition d'ammoniaque sous forme de flocons presque incolores solubles dans la plupart des solvants organiques usuels. Il ne paraît pas être cristallisable, se ramollit sans fondre à une température de $270^\circ C.$ et se comporte comme une base faible.

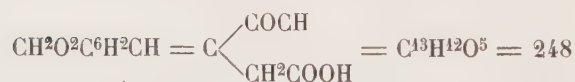
L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — Matière	0.241
Acide carbonique.	0.479
Eau.	0.076

ou, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{12}O^5Az^2$
C.	60.92	61.50
H.	4.00	3.84
O.	»	25.64

ACIDE PIPÉRONYLIDÈNE LÉVULIQUE



L'acide lévulique se combine très facilement au pipéronal, soit qu'on chauffe des poids moléculaires

égaux de ces substances en présence d'acétate de sodium fondu, soit qu'on opère à froid en liqueur aqueuse et en présence d'un alcali caustique, soit encore qu'on chauffe le mélange en solution alcaline alcoolique. C'est ce dernier mode opératoire qui paraît donner les meilleurs résultats.

On dissout dans l'alcool une molécule de pipéronal, une molécule d'acide lévulique et deux molécules de soude caustique, puis on porte sur le bain-marie et chauffe de 15 à 20 minutes : une prise d'essai doit alors fournir un abondant précipité par addition d'acide chlorhydrique. Il y a quelque inconvénient à prolonger le chauffage, car l'acide formé est décomposable à chaud par les alcalis.

L'acide pipéronylidène lévulique, précipité par l'acide chlorhydrique de la solution alcoolique de son sel de sodium et desséché, se présente sous la forme d'une poudre jaune clair ; on peut le purifier par transformation en sel de baryum ou de plomb, ou encore par redissolution dans l'alcool faible ; l'acide qui se décompose par refroidissement de la solution alcoolique n'affecte presque jamais la forme cristalline ; il a plutôt une apparence balsamique ou résineuse et les cristaux ne se forment que très lentement ; ceux-ci sont à peu près incolores ; ils fondent à 140° C. environ ; je n'ai pu obtenir de point de fusion absolument constant, et il me semble qu'il faille attribuer ces variations moins à une épuration imparfaite du produit qu'à un mélange possible d'acides isomériques.

L'acide pipéronylidène lévulique est peu soluble

dans l'eau; il se dissout facilement dans l'alcool bouillant mais est peu soluble dans ce dissolvant à froid. Dans l'acide sulfurique concentré il se dissout avec une intense coloration violette.

On a fait remarquer que le mélange d'acide lévulique et d'aldéhyde benzylique donnait avec l'acide sulfurique concentré une coloration rouge identique à celle que fournit dans les mêmes conditions l'acide benzylidène lévulique. Cette similitude de réactions ne se reproduit pas avec le pipéronal. Alors que l'acide pipéronylidène lévulique donne une coloration violet noir, le mélange de pipéronal et d'acide lévulique en se dissolvant dans l'acide sulfurique donne une coloration jaune qui passe graduellement au vert bleu.

L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — Matière.	0.2122
Acide carbonique . . .	0.4844
Eau	0.0747
II. — Matière.	0.220
Acide carbonique . . .	0.5025
Eau	0.095

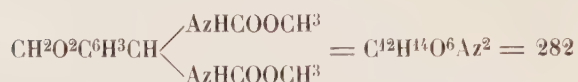
ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C.	62.26	63.06	62.9
H.	4.02	4.80	4.8
O.	»	»	32.2

COMBINAISONS DU PIPÉRONAL
ET DE SON DÉRIVÉ O-NITRÉ
AVEC LES ÉTHERS CARBAMIQUES

Je n'ai pas cru devoir conserver aux carbamates de méthyle et de propyle les noms de méthyluréthane et propyluréthane sous lesquels ils sont plus généralement désignés, car, s'il est logique d'appeler phényluréthane de l'uréthane dans laquelle C^6H^5 est substitué à un H dans le groupement amidogène AzH^2 , il ne l'est plus d'appeler méthyluréthane ou propyluréthane des corps dans lesquels les radicaux CH^3 ou C^3H^7 remplacent, non plus l'hydrogène de AzH^2 , mais bien C^2H^5 , c'est-à-dire un radical caractéristique dans l'uréthane. Du reste la nomenclature n'aurait, il me semble, qu'à gagner à la suppression de ce nom même d'uréthane et à son remplacement par celui plus représentatif de carbamate d'éthyle. Le phényluréthane deviendrait le phénylcarbamate d'éthyle et les confusions seraient moins à craindre.

PIPÉRONYLIDÈNE DI-CARBAMATE DE MÉTHYLE



Le pipéronylidène di-carbamate de méthyle s'obtient aisément en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré à un mélange fondu de pipéronal et de carbamate de méthyle; il ne tarde pas à se former des centres de cristallisation et le mélange ne forme bientôt plus qu'une masse cristalline légèrement teintée de jaune; on essore, on lave à l'alcool froid, dissout dans l'alcool bouillant et laisse cristalliser. On obtient difficilement des cristaux par refroidissement de la solution alcoolique chaude. Par évaporation spontanée il se forme des cristaux sur les parois du vase au-dessus du liquide; il est bon d'accélérer l'évaporation en faisant le vide au-dessus de la solution; il finit par se former au fond du vase de fines aiguilles soyeuses de pipéronylidène di-carbamate de méthyle.

Ce corps est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther et dans l'alcool froid; il se dissout très bien dans l'alcool bouillant. Il fond vers 168°-169° C. et peut être sublimé.

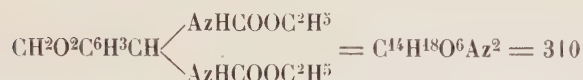
L'analyse a fourni les nombres suivants :

I. — Matière	0.246
Acide carbonique	0.459
Eau	0.4107
II. — Matière	0.250
Azote	0.025

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	50.92	»	51.06
H	5.04	»	4.96
O	»	»	34.04
Az.	»	40.0	9.93

PIPÉRONYLIDÈNE DI-CARBAMATE D'ÉTHYLE



Ce composé se forme en même temps qu'il s'élimine de l'eau lorsqu'à un mélange fondu de pipéronal et d'uréthane on ajoute une très petite quantité d'acide chlorhydrique.



Si on a soin de prendre pour cette réaction un léger excès d'uréthane, que l'on fonde le pipéronal à une douce chaleur et dissolve alors l'uréthane dans le pipéronal, il suffira d'une très petite quantité d'acide chlorhydrique concentré pour provoquer une élévation de température et la formation d'une grande quantité de petites houppes blanches soyeuses qui ne forment bientôt plus qu'une masse solide. On essore, lave avec un mélange d'alcool et d'éther ou simplement à l'alcool froid, et fait cristalliser, soit en ajoutant de l'eau bouillante à la solution alcoolique

chaude, soit en dissolvant à chaud dans un mélange d'alcool et d'éther; par refroidissement on obtient de fins cristaux soyeux blancs fusibles à 178° C.; c'est le pipéronylidène di-carbamate d'éthyle. Il est très soluble dans l'alcool chaud, très peu dans l'alcool froid, et insoluble dans l'eau. Dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout en donnant une coloration jaune orange; il est inodore; les acides minéraux étendus le décomposent en reformant du pipéronal. Chauffé prudemment il peut être sublimé.

Contrairement à ce que l'on pourrait espérer, si on dissout séparément du pipéronal et de l'uréthane dans de l'acide chlorhydrique, on ne peut, par le mélange des solutions, obtenir de combinaison; il ne paraît pas s'en former davantage, ou du moins ne peut-on pas isoler de pipéronylidène diuréthane, lorsqu'on fait passer de l'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'uréthane et de pipéronal.

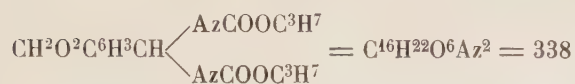
L'analyse a fourni les nombres suivants :

I. — Matière	0.229
Acide carbonique. . . .	0.455
Eau	0.1195
II. — Matière.	0.211
Acide carbonique	0.417
Eau	0.114
III. — Matière.	0.200
Azote.	0.018

ou, en centièmes :

	I	II	III	IV	Théorie
C. . .	53.92	53.95	»	»	54.2
H. . .	6.04	6.08	»	»	5.8
O. . .	»	»	»	»	34.0
Az . .	»	»	9.0	8.88	9.0

PIPÉRONYLIDÈNE DI-CARBAMATE DE PROPYLE



Ce corps se prépare de même que ses homologues inférieurs décrits ci-dessus ; il cristallise en houppes soyeuses blanches par refroidissement de sa solution alcoolique et fond à 163° C.

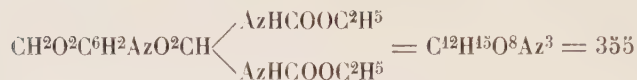
Analyse :

I. — Matière	0.247
Acide carbonique. . . .	0.5436
Eau.	0.4485
II. — Matière	0.250
Azote	0.0203

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	43.94	»	44.03
H	4.24	»	3.97
O	»	»	39.44
Az.	»	12.76	12.85

O-NITROPIPÉRONYLIDÈNE DI-CARBAMATE D'ÉTHYLE



De même que le pipéronal, le dérivé orthonitré de cette aldéhyde se combine à l'uréthane ; dans ce cas, l'élimination de la molécule d'eau peut s'effectuer sans que la présence d'acide chlorhydrique ou d'un déshydratant soit nécessaire. On chauffe au bain-marie une molécule de nitropipéronal et deux molécules d'uréthane : le mélange fond tout d'abord, mais ne tarde pas à se solidifier de nouveau ; la combinaison commence à s'effectuer et peut très bien s'achever à la température du bain-marie, mais il n'y a aucun inconvénient à chauffer avec quelques précautions à la flamme directe ou au bain d'huile ou de paraffine à 145° C. par exemple. L'opération s'achève ainsi très rapidement.

On peut aussi fondre au bain-marie le mélange de nitropipéronal et d'uréthane, puis ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; la température s'élève et le tout se prend bientôt en une masse cristalline qu'on essore, lave à l'éther et dissout à chaud dans l'alcool ; par refroidissement on obtient l'orthonitropipéronylidène di-carbamate d'éthyle pur sous forme de petites houppes blanches qu'on pourra au besoin laver de nouveau à l'éther. Ce corps fond à 205° C. ; il est très soluble dans l'alcool bouil-

lant, très peu soluble dans l'alcool froid, presque insoluble dans l'éther ; sa solution alcoolique exposée à la lumière jaunit fortement.

L'analyse a fourni les nombres suivants :

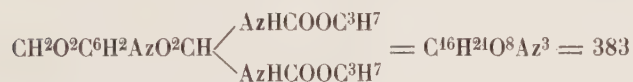
I. — Matière	0.219
Acide carbonique.	0.378
Eau.	0.950
II. — Matière	0.250
Azote.	0.0293

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C.	47.11	»	47.32
H.	4.82	»	4.79
O.	»	»	36.05
Az	»	11.72	11.83

•

O-NITROPIPÉRONYLIDÈNE DI-CARBAMATE DE PROPYLE



La préparation de ce corps ne diffère en rien de celle que j'ai indiquée pour l'obtention de ses homologues inférieurs ; il est également peu soluble dans l'alcool froid et l'éther, et cristallise en houppes soyeuses blanches par refroidissement de sa solution alcoolique ; il fond à 175°C.

Analyse :

I. — Matière	0.210
Acide carbonique. . . .	0.3842
Eau.	0.4035
II. — Matière.	0.250
Azote.	0.027

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	49.91	»	50.43
H	5.50	»	5.48
O	»	»	33.42
Az.	»	40.85	40.96

COMBINAISONS DES ÉTHERS CARBAMIQUES

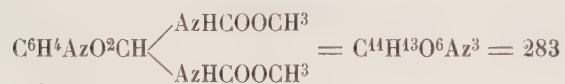
AVEC LES DÉRIVÉS NITRÉS

DE L'ALDÉHYDE BENZYLIQUE

Il ne semble pas que l'on ait jamais décrit de composés résultant de l'action des aldéhydes nitrées sur les éthers carbamiques. Les corps que j'ai précédemment signalés, résultant de la combinaison de l'orthonitropipéronal avec l'uréthane et ses homologues, paraissent donc être les premiers termes connus de cette série.

Je me suis assuré que la méta et la para-nitrobenzaldéhyde (je n'ai pu me procurer le dérivé ortho) se comportaient comme le nitropipéronal et donnaient des composés du même genre.

M-NITROBENZYLIDÈNE DI-CARBAMATE DE MÉTHYLE



Ce corps prend naissance lorsqu'on chauffe au bain de paraffine une molécule de méta-nitrobenzal-

déhyde avec deux molécules de carbamate de méthyle ; le mélange se liquéfie d'abord, puis il y a dégagement de vapeur d'eau et solidification de la masse. On peut aussi fondre les substances à une douce chaleur, puis ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré ; la température s'élève et le mélange se prend bientôt en une masse cristalline qu'on essore, lave à l'éther ou à l'alcool froid et fait recristalliser.

Le méta-nitrobenzylidène di-carbamate de méthyle est insoluble dans l'eau, très peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther, etc. ; à chaud, il se dissout facilement dans l'alcool ; cette solution l'abandonne par refroidissement sous forme de houppes soyeuses blanches fusibles à 179° C.

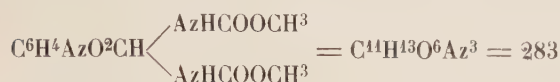
L'analyse a donné les nombres suivants :

I. — Matière.	0.223
Acide carbonique. . . .	0.3799
Eau.	0.0963
II. — Matière.	0.230
Azote	0.036

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	46.03	»	46.6
H	4.78	»	4.6
O	»	»	33.9
Az.	»	14.4	14.8

P-NITROBENZYLIDÈNE DI-CARBAMATE DE MÉTHYLE



J'ai obtenu ce corps à l'état de pureté par des méthodes identiques à celles qui conduisent à l'obtention de son isomère ci-dessus décrit, le métanitrobenzylidène di-carbamate de méthyle. Comme ce dernier, il cristallise en houppes soyeuses blanches par refroidissement de sa solution alcoolique chaude ; il est fusible à 189° C.

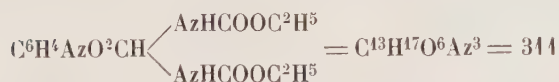
L'analyse a fourni les nombres suivants :

I. — Matière	0.2882
Acide carbonique. . . .	0.4884
Eau.	0.1224
II. — Matière	0.230
Azote.	0.0362

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	46.22	»	46.6
H	4.72	»	4.6
O	»	»	33.9
Az.	»	14.48	14.8

M-NITROBENZYLIDÈNE DI-CARBAMATE D'ÉTHYLE



Ce corps a été préparé, comme les précédents, au

moyen du dérivé méta-nitré de l'aldéhyde benzoïque et de l'uréthane ; on l'obtient également en houppes soyeuses blanches par refroidissement de sa solution alcoolique : il est fusible à 195° C.

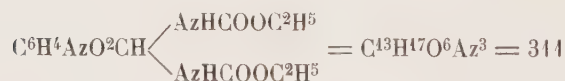
Analyse :

I. — Matière	0.2682
Acide carbonique.	0.483
Eau.	0.438
II. — Matière	0.250
Azote	0.0327

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	49.42	»	50.16
H	5.7	»	5.46
O	»	»	30.87
Az.	»	13.08	13.50

P-NITROBENZYLIDÈNE DI-CARBAMATE D'ÉTHYLE



L'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique au mélange fondu de para-nitrobenzaldéhyde et d'uréthane occasionne la solidification du mélange et la formation du para-nitrobenzylidène di-carbamate d'éthyle. Ce corps, comme les précédents, est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et l'éther. Sa solution alcoolique chaude l'abandonne

par refroidissement ne houppes blanches soyeuses
fusibles à 198° C.

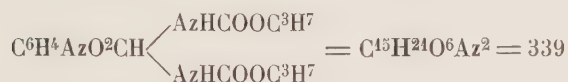
Analyse :

I. — Matière	0.2932
Acide carbonique. . . .	0.531
Eau.	0.1509
II. — Matière	0.250
Azote	0.034

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	49.39	»	50.16
H	5.72	»	5.46
O	»	»	30.87
Az.	»	13.20	13.50

M-NITROBENZYLIDÈNE DI-CARBAMATE DE PROPYLE



La préparation de ce corps s'effectue de même que celle de ses homologues inférieurs décrits ci-dessus. On l'obtient par refroidissement lent de sa solution alcoolique en belles houppes soyeuses blanches, fusibles à 173° C.

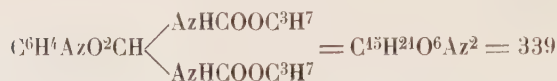
Analyse :

I. — Matière	0.2224
Acide carbonique. . . .	0.430
Eau.	0.1301
II. — Matière	0.250
Azote.	0.031

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	52.72	»	53.1
H	6.50	»	6.2
O	»	»	28.3
Az.	»	12.4	12.4

P-NITROBENZYLIDÈNE DI-CARBAMATE DE PROPYLE



Ce corps s'obtient de la même façon que les précédents ; il cristallise en houppes soyeuses blanches, fusibles à 175° C.

Analyse :

I. — Matière	0.248
Acide carbonique.	0.4211
Eau.	0.1279
II. — Matière	0.250
Azote	0.306

ou, en centièmes :

	I	II	Théorie
C	52.69	»	53.1
H	6.52	»	6.2
O	»	»	28.3
Az.	»	12.18	12.4

Je rappellerai en terminant les différentes combinaisons que j'ai réalisées à l'aide de l'aldéhyde pipéronylique, et donnerai les corps nouveaux dont j'ai fait l'étude.

COMBINAISONS DU PIPÉRONAL AVEC LES NAPHTOLS

Oxyde de pipéronylidène β dinaphtyle.

Pipéronylidène dinaphtylacétal.

Pipéronylidène α dinaphtol.

COMBINAISONS DU PIPÉRONAL AVEC LES PHÉNOLS
POLYATOMIQUES

Di-pipéronylidène résorcine.

Di-pipéronylidène pyrogallol.

Di-pipéronylidène phloroglucine.

COMBINAISONS DU PIPÉRONAL AVEC LES AMINES
AROMATIQUES

o-Nitropipéronylidène phénylamine.

Pipéronylidène para-toluidine.

o-Nitropipéronylidène p-toluidine.

o-Nitropipéronylidène o-toluidine.

Pipéronylidène p-nitraniline.

o-Nitropipéronylidène p-nitraniline.

Pipéronylidène β naphtylamine.

o-Nitropipéronylidène α naphtylamine.

o-Nitropipéronylidène β naphtylamine.

Pipéronylidène amidoantipyrine.

o-Nitropipéronylidène amidoantipyrine.

Diamidométhylénodioxxytriphénylméthane.

p - Diamidodiméthylméthylénodioxytriphénylméthane.

o - Diamidodiméthylméthylénodioxytriphénylméthane.

Tétraméthyldiamidométhylénodioxytriphénylméthane.

o-Nitropipéronyltétraméthyldiamidodiphénylméthane.

COMBINAISONS DU PIPÉRONAL AVEC L'ANTIPYRINE

Pipéronylidène diantipyrine.

ACTION DES RÉDUCTEURS SUR L'ORTHONITROPIPÉRONAL

o-Amidopipéronal.

COMBINAISON DU PIPÉRONAL AVEC L'ACIDE LÉVULIQUE

Acide pipéronylidène lévulique.

COMBINAISONS DU PIPÉRONAL AVEC LES ÉTHERS CARBAMIQUES

Pipéronylidène di-carbamate de méthyle.

Pipéronylidène di-carbamate d'éthyle.

Pipéronylidène di-carbamate de propyle.

o-Nitropipéronylidène di-carbamate de méthyle.

o-Nitropipéronylidène di-carbamate d'éthyle.

o-Nitropipéronylidène di-carbamate de propyle.

COMBINAISON DES ÉTHERS CARBAMIQUES AVEC LES DÉRIVÉS
NITRÉS DE L'ALDÉHYDE BENZYLIQUE

m-Nitrobenzylidène di-carbamate de méthyle.
p-Nitrobenzylidène di-carbamate de méthyle.
m-Nitrobenzylidène di-carbamate d'éthyle.
p-Nitrobenzylidène di-carbamate d'éthyle.
m-Nitrobenzylidène di-carbamate de propyle.
p-Nitrobenzylidène di-carbamate de propyle.

Lu et approuvé :

LES PROFESSEURS, MEMBRES DU JURY,
BARBIER, VIGNON, COUTURIER

Vu :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
C. DEPÉRET

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,
Président du Conseil de l'Université,
G. COMPAYRÉ

BIBLIOGRAPHIE

On trouvera ci-dessous une liste à peu près complète des articles publiés sur le pipéronal et ses dérivés depuis 1888, date correspondant sensiblement à l'apparition du neuvième fascicule du premier supplément du dictionnaire de Wurtz renfermant l'article « Pipéronal ».

- Pipéronéthylène quinoléine : M. NEUCKI, *Ber.*, XXVII, 2, 1977.
Phénylhydrazone du pipéronal : O. RUDOLPH, *Ber.*, XXVII, R. 14.
— J. EIKMAN, *Ber.*, XXIII, 1, 864.
— G. CIAMICIAN et P. SILBER, *Ber.*, XXIII, 1, 1160.
— M. OTTO et A. VERLEY, *Ber.*, XXIX, R. 812.
Réaction de l'albumine : C. REICHL, *Ber.*, XXIII, R. 603.
Oxime. — Préparation, propriétés et transformation en nitrile de l'acide pipéronylique : E. MARCUS, *Ber.*, XXIV, 2, 3655.
Transformation en dipipéronylcétone arylique, etc. : F. HABER, *Ber.*, XXIV, 1, 617-624.
Bromopipéronal : A. OELKER, *Ber.*, XXIV, 2, 2593.
Pypéronyloïne bidioxyméthylène indigo : *Ber.*, XXIII, 1566.
Influence de l'alcool o-amidobenzylque : C. PAAL et E. LANDENHEIMER, *Ber.*, XXV, 2, 2972.

- Transformation en aldéhyde protocatéchique : R. WEGSCHEIDER, *Ber.*, XXVI, R. 704.
- Condensation avec la quinaldéine : M. NEUCKI, *Ber.*, XXVII, 2, 1977.
- Transformation en acide pipéronyl β naphthocinchonique au moyen de la naphtylamine et de l'acide pyrotartrique : O. DOEBNER, *Ber.*, XXVII, 2, 2030.
- Transformation en pipéronylacroléine : A. LADENBURG et M. SCHOLTZ, *Ber.*, XXVIII, 3, 2958.
- Condensation avec l'éther cyanacétique : G. BECHERT, *Ber.*, XXVII, R. 576.
- Transformation en pipéronylène cétone au moyen de l'acide pyrotartrique, M. SCHOLTZ, *Ber.*, XXVIII, 1, 1192.
- Condensation avec l'amidoacétal : P. FRITSCH, *Ber.*, XXXIII, R. 541.
- Transformation en α et β trithiopipéronal : E. WORMER, *Ber.*, XXIX, 1, 146.
- Condensation avec le bromopéonol : P. FRIEDLANDER et H. RUDT, *Ber.*, XXIX, 2, 1755.
- Condensation avec l'acétophénone : S. VON KOSTANECKI et M. SCHNEIDER, *Ber.*, XXIX, 2, 1892.
- Condensation avec la méthylphénylhydrazine, la phénétidine : C. GOLDSCHMIDT, *Ber.*, XXIX, 2, 2328.
- Condensation avec le gallochloracétophénone : F. FRIEDLANDER et R. LOWY, *Ber.*, XXIX, 3, 2435.
- Action de l'acide propionique : C. MOUREU, *C. R.*, CXXII, 792.
- Éther de l'acide pipéronal malonique : C. LIEBERMANN, *Ber.*, XXVI, 2, 1878.
- Phénylhydrazone du pipéronal : E. MARCUS, *Ber.*, XXIV, 2, 3655.
- Pipéronylamidoxime : E. MARCUS, *Ber.*, XXIV, 2, 3655.
- Pipéronoïne. Action de l'acétophénone : A. SMITH, *Ber.*, XXVI, 1, 62.
- Pipéronylacroléine : A. LADENBURG et M. SCHOLTZ, *Ber.*, XXVII, 3, 2958; XXVIII, 1, 1187 et XXVIII, 2, 1368.
- Acide pipéronylacrylique : PERKIN, *Ber.*, XXIV, R. 631.
- Méthylcétone de l'acide pipéronylacrylique : HABER, *Ber.*, XXVII, 1, 618, 619.
- Pipéronylamidoxime : A. ANGELI et J. MALAGNINI, *Ber.*, XXVII, R. 800.
- Pipéronylacétone : M. SCHOLTZ, *Ber.*, XXVIII, 1, 1193.
- Pipéronylacétophénone : — — — 1194.
- Pipéronylène malonique : — — — 1190.
- Pipéronylène pyrotartrique (acide) : — — — 1191. ^a

Pipéronylglyoxylique (acide) : G. CIAMICIAN et P. SILBER, *Ber.*, XXX, 4, 1161.

Pipéronylglyoxylique (acide) : F. GARELLI, *Ber.*, R. 154 et 832.

— — F. TIEMANN, *Ber.*, XXIV, 2, 2280.

Pipéronyl naphtochinoline : O. DOEBNER, *Ber.*, XXVII, 2, 2030.

— naphtocinchonique (acide) : O. DOEBNER, *Ber.*, XXVII, 2, 2030.

Pipéronyloïne : F.-M. PERKIN, *Ber.*, XXIV, R. 632.

Pipéronylphloroglucine : CIAMICIAN et P. SILBER, *Ber.*, XXV, 4, 1130.

Pipéronylique (acide) : CIAMICIAN et P. SILBER, *Ber.*, XXIII, 4, 1160 ; XXV, 4, 1127 ; XXVI, 3, 2345.

Pipéronylique (acide) : E. MARCUS, *Ber.*, XXIV, 2, 3656.

— — G. POMERANZ, *Ber.*, XXIII, R. 22.

— — F. GARELLI, *Ber.*, XXIII, R. 154.

— — A. ANGELI, *Ber.*, XXIII, R. 195 et XXVIII, R. 1004.

Pipéronylvinylglyoxylique (acide) : M. SCHOLTZ, *Ber.*, XXVIII, 4, 1192.

Pipéronyl nitropropylène : A. ANGELI et E. RIMINI, *Gaz. chim.*, XXVI, 4, 7, 12.

Condensation avec le p-amidophénol, la p-anisidine : M. ROGOW, *Ber.*, XXX, 4, 175.

Condensation avec l'hydrocotarnine : J. KERSTEN, *Ber.*, XXX, 2, 2102.

— — l'éther malonique : E. KNOEVENAGEL, *Ber.*, XXX, 3, 2594.

Condensation avec l'acide malonique : F. KNOEVENAGEL, *Ber.*, XXX, 3, 2607.

BEILSTEN. — *Handbuch der organ. Chemie*, 3^{te} Auf. III, p. 102 et suivantes.

HALLER. — *Comptes-rendus*, 1899

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Des principales applications de l'électricité à la métallurgie.

Vu et approuvé

Lyon, le 1^{er} décembre 1900.

LE DOYEN,
C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer

Lyon, le 1^{er} décembre 1900.

LE PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
G. COMPAYRÉ.

Imp. A. STORCK et C^{ie}, 8, rue de la Méditerranée. — Lyon.

